Ueber elektrolytische Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftl. Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Bünger

aus Aurich in Ostfr.

Göttingen 1924.

Druck von Ernst Hofer, Göttingen.

Referent: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Tammann.

Korreferent: Professor Dr. Coehn.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1924.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548128_0177

Historisches über das Wasserstoffsuperoxyd.

Das Wasserstoffsuperoxyd, welches zuerst von Thénard im Jahre 1818 dargestellt wurde, ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die gebräuchliche Darstellung ist die aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure oder durch Elektrolyse hochprozentiger Schwefelsäure und Zerlegung der entstandenen Ueberschwefelsäure durch Wasser.

Es entsteht aber auch bei vielen chemischen Oxydationsvorgängen. Fast alle unedlen Metalle erzeugen bei Gegenwart von freiem Sauerstoff und Wasser, indem sie sich dabei selber oxydieren, Wasserstoffsuperoxyd. C. F. Schönbein deutet diese Bildung des Wasserstoffsuperoxydes so, daß bei allen Autoxydationen, d. h. Oxydationen bei gewöhnlicher Temperatur durch molekularen Sauerstoff, der Sauerstoff aktiviert wird. Er nimmt an, daß der molekulare Sauerstoff in zwei aktive Modifikationen gespalten wird, in Ozon und Antozon, von denen das eine zur Oxydation des betreffenden Stoffes benutzt wird, während das andere die Oxydation des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd bewirkt. (Zur näheren Orientierung über die Schönbeinschen Ansichten verweise ich auf die Zusammenstellung von Bodländer: Ueber langsame Verbrennung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Band III S. 442 folg.). Schönbein nimmt also an, daß das Wasserstoffsuperoxyd ein Oxydationsprodukt des Wassers ist.

Zu einer ganz anderen Anschauung kommt M. Traube durch viele Experimente, die er in zahlreichen Abhandlungen[1]) niedergelegt hat. Er weist zunächst nach, daß bei den langsamen Verbrennungen des Zinks, Bleis usw. anwesende leicht oxydierbare Körper, wie Indigoschwefelsäure, nicht oxydiert werden. Also können aktive Sauerstoffatome nicht anwesend sein, denn sie würden diese Stoffe sicher leichter oxydieren als Wasser. Es werden, wie Traube zeigte, im Gegenteil anwesende reduzierbare Körper kräftig reduziert, z. B. Salpeter zu Nitrit und sogar bis zu Ammoniak. Also kann das Wasserstoffsuperoxd nicht dort durch Oxydation des Wassers, das sonst den stärksten

[1]) M. Traube, Gesammelte Abhandlungen.

Oxydationsmitteln widersteht, entstehen, wo gleichzeitig leicht oxydierbare Körper intakt bleiben und zugleich sogar kräftige Reduktionsprozesse vor sich gehen. Es ist vielmehr ein der Bildung des Wassers vorausgehendes intermediäres Reduktionsprodukt des molekularen Sauerstoffes, indem an das Sauerstoffmolekül zwei Atome Wasserstoff angelagert werden. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, z. B. beim Schütteln von Zink mit Wasser und Luft stellt sich Traube so vor, dass das Zink zwei Hydroxylgruppen zweier Moleküle Wasser für sich beansprucht, während die beiden restlichen Wasserstoffatome zur Bildung des Wasserstoffsuperoxydes benutzt werden gemäß der Formel:

$$Zn + \begin{matrix} OH:H \\ OH:H \end{matrix} + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$$

Das Zink, das für sich allein Wasser nicht zerlegt, kann ihm aber Hydroxyl entziehen, wenn es durch die Affinität der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des Wassers unterstützt wird.

Den elegantesten Beweis dafür, daß das Wasserstoffsuperoxyd ein Reduktionsprodukt des Sauerstoffs ist, führte Traube dadurch, daß er nachwies, daß es bei der Elektrolyse an der Kathode nur entsteht, wenn molekularer Sauerstoff an die Elektrode geleitet wird.

Die Konstitution des Wasserstoffsuperoxydes stellte sich Traube so vor, daß es eine Molekülverbindung des Sauerstoffs mit zwei Atomen Wasserstoff ist, wobei die beiden Wasserstoffatome verhältnismäßig lose gebunden sind. Es ist ein leicht oxydierbarer Körper, dessen Wasserstoffatome sich beim Zusammentreffen mit Oxydationsmitteln mit deren Sauerstoff zu Wasser verbinden, wodurch das Sauerstoffmolekül des Wasserstoffsuperoxydes frei wird. Der Sauerstoff, der z. B. beim Zusammentreffen von Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd frei wird, stammt also aus dem Wasserstoffsuperoxyd allein.

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt jedoch auch oxydierend, aber nicht, indem es ein Sauerstoffatom abgibt, sondern indem es in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird.

$$Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$$
$$SO_2 + H_2O_2 = SO_2(OH)_2$$

Traube erklärt das so, daß die beiden Bindungen des Sauerstoffs durch die Anlagerung des Wasserstoffs soweit geschwächt sind, daß die Gegenwart eines reduzierenden Körpers die Trennung in zwei Hydroxylgruppen bewirken kann.

F. Richarz[1]) erhielt Wasserstoffsuperoxyd anodisch bei der Elektrolyse 70%iger Schwefelsäure. Das steht aber nicht im

[1]) F. Richarz, Berichte Band 21, S. 1675. (1888).

Widerspruch mit den Ansichten von Traube, denn das Wasserstoffsuperoxyd ist ein sekundäres Produkt, indem die zunächst gebildete Ueberschwefelsäure wieder zersetzt wird nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = H_2O_2 + 2H_2SO_4$$

Daß auch in diesem Falle das Wasserstoffsuperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser entsteht, hat Traube dadurch sicher nachgewiesen, daß Wasserstoffsuperoxyd aus Ueberschwefelsäure entsteht, ohne daß Stoffe, die weit leichter oxydierbar sind als Wasser, z. B. Oxalsäure und Kohlenstoffmonoxyd oxydiert werden.

Die Elektrolyse 4%iger Barytlösung, welche Traube [1]) ausführte, um auch an der Anode Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen — wie es durch Aneinanderlagerung zweier Hydroxylgruppen möglich erscheint — führte zu keinem positiven Ergebnis. In der Folge veröffentlichten Haber und Grinberg [2]) eine Arbeit, in der sie die elektrolytische Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aus zwei Hydroxylgruppen nachgewiesen zu haben glaubten. Sie fanden aber selbst später [3]), daß das Wasserstoffsuperoxyd bei ihren Versuchen nicht während der Elektrolyse, sondern erst später infolge sekundärer chemischer Reaktion entstanden war. Neuerdings erhielten Riesenfeld und Reinhold [4]) anodisch Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrolyse von Kalilauge, während bei Natronlauge kein Wassserstoffsuperoxyd entsteht. Sie erklärten diesen Unterschied so, daß die Natronlauge das Wasserstoffsuperoxyd viel schneller zerstört als die Kalilauge. Die Annahme, daß das Wasserstoffsuperoxyd in der Kalilauge durch Zerfall intermediär entstandenen Kaliumozonates sich bilde — während Natriumozonat, wie bekannt, nicht entsteht — wird zurückgewiesen durch den Nachweis, daß der Zerfall von Kaliumozonat kein Wasserstoffsuperoxyd erzeugt.

Engler und Wild [5]) erweiterten die Theorie von Traube durch die sogenannte Superoxydtheorie. Diese sagt aus, daß bei allen Autoxydationsprozessen durch molekularen Sauerstoff nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen werden, indem unter gleichzeitiger Sprengung der doppelten Bindung des Moleküls sich zunächst Superoxydverbindungen bilden. Das Wasser zersetzt dann die Superoxyde teils schnell, teils langsam unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

---

[1]) Traube, Gesammelte Abhandlungen S. 549.
[2]) Haber und Grinberg, Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 16 S. 198. (1898).
[3]) Haber und Grinberg, Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 18 S. 37. (1898).
[4]) Riesenfeld und Reinhold, Berichte Band 42 S. 2977. (1909).
[5]) Engler und Wild, Berichte Band 30 S. 1969. (1897).

Traube [1]) hat auf verschiedene Weise nachgewiesen, daß sich bei der Verbrennung von Wasserstoff Wasserstoffsuperoxyd bildet, indem er z. B. eine Wasserstofflamme gegen Wasser brennen ließ oder Wasser durch die Flamme hindurchspritzte. Er schloß daraus, daß sich in der Flamme zunächst Wasserstoffsuperoxyd und dann erst Wasser bildet. Das Wasserstoffsuperoxyd, welches sich bei hohen Temperaturen oder durch den elektrischen Funken aus Wasserdampf und Sauerstoff bilden sollte, ist aber nicht nachweisbar. Diese Tatsache erklärt Nernst [2]) dadurch, daß die Zersetzung viel schneller vor sich geht als die Abkühlung. Das Wasserstoffsuperoxyd läßt sich jedoch nachweisen, wenn die Kühlung genügend schnell ist, z. B. wenn man Funken von zwei Nickeldrähten durch Wasser schlagen läßt.

Fischer und Ringe [3]) beschäftigen sich auch mit der Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bei hohen Temperaturen. Während Nernst beim Durchfunken eines ruhenden Gemenges von Wasserdampf und Sauerstoff kein Wasserstoffsuperoxyd nachweisen kann, wird es sofort nachweisbar, wenn man den Wasserdampf gegen Lichtbogen, Funkenstrecken oder Nernststift bläst.

Daß auch bei der photochemischen Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser das primäre Produkt Wasserstoffsuperoxyd ist, konnten Coehn und Grote [4]) zeigen. Das Wasserstoffsuperoxyd läßt sich leicht nachweisen, wenn durch ausreichende Kühlung sein Zerfall verhindert wird.

Fischer und Wolf [5]) bekommen auch Wasserstoffsuperoxyd durch stille elektrische Entladung aus Knallgas. Wegen der Explosionsgefahr arbeiteten sie entweder unter vermindertem Druck oder sie verdünnten das Gasgemenge. Sie erhielten hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd, wenn sie mit Wasserstoff verdünnten. Die Verdünnung mit Sauerstoff beeinträchtigt jedoch die Wasserstoffsuperoxyd-Bildung, weil dann auch Ozon entsteht, das zerstörend auf das Wasserstoffsuperoxyd wirkt, das sich gleichzeitig bildet. Wolf [6]) gelang es dann später auf dieselbe Weise, durch Anwendung der Temperatur der flüssigen Luft fast 100 %iges Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen.

Näheres über die kathodische Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes.

Traube benutzte zu seinen Versuchen über elektrolytische Reduktion gelösten Sauerstoffs als Kathode amalgamierten Gold-

1) Traube, Gesammelte Abhandlungen, Seite 482.
2) Nernst, Zeitschrift für Elektrochemie, Band 11 S. 710 (1905).
3) Fischer und Ringe, Berichte Band 41 Seite 945 (1908).
4) Coehn und Grote, Nernstfestschrift Seite 136 (1912).
5) Fischer und Wolf, Berichte Band 44 Seite 2956 (1911).
6) Wolf, Zeitschrift für Elektrochemie Band 20 Seite 204 (1914).

draht, den er dazu besonders geeignet fand. Er nahm an, daß das Quecksilber die Oberfläche des Goldes glättet. Die Amalgamierung bietet aber noch einen weiteren Vorteil, der Traube nicht bekannt sein konnte. Der Wasserstoff hat nämlich am Quecksilber eine besonders hohe Ueberspannung (0,78V) und wird deshalb entsprechend dem hohen Druck, zu dem er vor seiner Entwicklung gelangt, besonders intensive reduzierende Wirkungen ausüben.

Während der Elektrolyse ließ Traube einen starken Luftstrom durch die Kathodenflüssigkeit streichen, der nicht nur den Zweck hat, den Elektrolyten mit Sauerstoff zu sättigen, sondern auch die Flüssigkeit kräftig durchrühren soll, damit sich keine Wasserstoffbläschen an der Kathode bilden und der verbrauchte Elektrolyt schnell durch frischen sauerstoffhaltigen ersetzt wird. Der Luftstrom wurde durch ein mit vielen Oeffnungen versehenes, spiralförmig gewundenes Glasrohr direkt unter die ebenso geformte Golddrahtelektrode geführt. Auf diese Weise erhielt Traube bei einer Stromdichte von ca. 0,002 Amp/qdm der Kathodenfläche eine Stromausbeute von 98.5%. In 1%iger Schwefelsäurelösung gelangte er bis zu 0,26%igen Wasserstoffsuperoxyd. Dann war die Stromausbeute gleich 0 geworden, d. h. es bildete sich ebensoviel Wasserstoffsuperoxyd, wie wieder zerstört wurde.

Fischer und Prieß [1]) benutzten als Kathodenmaterial Quecksilber, auf dessen Oberfläche sie den Luft- oder Sauerstoffstrom durch eine Kapillare leiteten. Sie bekamen bei genügend kleinen Stromdichten Stromausbeuten von 100% und zwar fanden sie, daß bis zu einer Stromdichte von 0,008—0,012 Amp/qdm beim Durchleiten von Luft und 0,015—0,02 Amp/qdm beim Durchleiten von Sauerstoff bei 20° C und Atmosphärendruck die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd quantitativ verläuft. Bei höheren Stromdichten nimmt die Stromausbeute ab und erreicht bei hohen Stromdichten den Wert 0. Sie untersuchten auch den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Stromausbeute und fanden, daß er umso größer ist, je niedriger die Temperatur, je größer die Geschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstroms und dessen Sauerstoffgehalt und je kürzer die Dauer der Elektrolyse ist. Eine höhere Schwefelsäurekonzentration als eine 1%ige Lösung schädigt die Ausbeute auch. Beim Durchleiten von Luft wurde eine Höchstkonzentration von 0,26%, beim Durchleiten von Sauerstoff eine Höchstkonzentration von 0,32% Wasserstoffsuperoxyd erreicht.

Da die Ausbeute von Wasserstoffsuperoxyd und die Stromausbeute besser werden mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kathodenflüssigkeit, elektrolysiert Prieß im zweiten Teil seiner

1) O. Prieß, Dissertation Erlangen 1912. F. Fischer und O. Prieß, Berichte 46 Seite 698 (1913).

Arbeit in einer Stahlbombe unter hohem Sauerstoffdruck (100 Atm) und gleichzeitigem Rühren. Als Kathode benutzt er hierbei amalgamiertes Goldblech, weil Quecksilber sich beim Arbeiten unter Druck im Elektrolyten merklich löst. Auf diese Weise hat er Wasserstoffsuperoxydlösungen mit mehr als 3% Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Henkel und Co. [1]) benutzen als Kathode amalgamiertes Kupfer oder Silber, als Elektrolyt eine Salzlösung, die Borax, Natriumsulfat und Natriumhydroxyd enthält, und leiten Sauerstoff unter guter Rührung bei 0° C ein. Beim Elektrolysieren entsteht nun eine Ausfällung von Natriumperborat, das kontinuierlich abgeführt wird. Der Elektrolyt wird entsprechend der Ausfällung mit Salzlösung ergänzt. Die Vorrichtung arbeitet bei einer Stromdichte von 0,2 Amp/qdm mit guter Stromausbeute (80%).

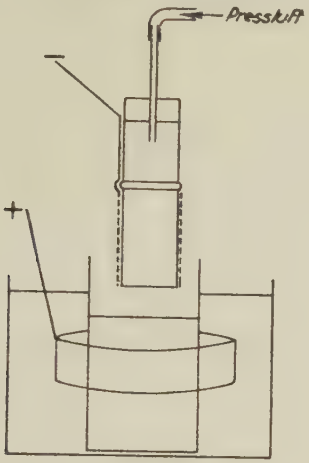
Wie die Versuche unter hohem Druck von Fischer und Prieß zeigen, kommt viel auf die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten an und zwar ist es nur nötig, sie in unmittelbarer Nähe der Kathode hoch zu halten. Das könnte man dadurch erreichen, daß man das Gas möglichst fein in unmittelbarer Nähe der Kathode zerstäubt. Einen feinen Gasstaub bekommt man nun, wenn man das Gas durch eine Pukallzelle preßt, wie man sie von der staatlichen Porzellanmanufaktur in Berlin beziehen kann. Wenn man die Zelle möglichst dicht mit einer Kathode, etwa einem Drahtnetz, umschließt, ist zu erwarten, daß direkt an der Kathode derart viel Sauerstoff vorhanden ist, daß die Ausbeute gegenüber der Ausbeute nach dem Verfahren bei gewöhnlichem Druck so verbessert wird, daß man vielleicht ohne die schwierig herzustellende Vorrichtung zur Elektrolyse bei erhöhtem Druck auskommen kann. Diesen Versuchen wandte ich mich zunächst zu.

Beschreibung der Apparatur. Vorversuche.

Die Apparatur (Figur 1) besteht aus einem Glasgefäß, in dem sich eine gewöhnliche Tonzelle von ca 200 ccm Inhalt als Diaphragma befindet. In diese kommen zu jedem Versuch 100 ccm 1/10 n Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit, in welche die Pukallzelle, welche die Elektrode trägt, eingetaucht wird. In das Glasgefäß kommt ebenfalls 1/10 n Schwefelsäure und als Anode ein ringförmiges Bleiblech. Die Pukallzelle wird gasdicht mit einer Gasbombe, die Preßluft enthält, nach Zwischenschaltung einer Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung, verbunden. Das Kaliumpermanganat soll verhindern, daß eventuell im Gas vorhandene reduzierende Stoffe in die Kathodenflüssigkeit kommen, die dann ja bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes

1) D. R. P. Nr. 302735 Klasse 12 i Gruppe 16.

durch Titration mit Kaliumpermanganat mit titriert werden würden. Bevor man die Zelle eintaucht, muß man die Bombe öffnen,



Figur 1.

damit der Elektrolyt nicht in die Poren der Zelle eindringt und sie dadurch verschließt. Andernfalls muß man die Zelle durch vorsichtiges Trocknen unter Erwärmen wieder brauchbar machen.

Als Kathode benutzte ich ein Kupferdrahtnetz, das durch Eintauchen in die Lösung eines Quecksilbersalzes amalgamiert und mit einem Leinenlappen blank gerieben worden war. Vorher hatte ich festgestellt, daß das amalgamierte Kupferdrahtnetz ebenso gut arbeitet, wie ein amalgamiertes Silberdrahtnetz. Bei 0,167 Amp|qdm z. B. betrug die Stromausbeute beim amalgamierten Silberdrahtnetz 72,4; 62,7 %, beim amalgamierten Kupferdrahtnetz unter denselben Bedingungen 70,7; 64,4 %. Wenn man nicht amalgamiert, besteht jedoch zwischen der Wirksamkeit der beiden Metalle ein großer Unterschied. Denn während bei 0,033 Amp|qdm das Silber eine Stromausbeute von 80,4 % gibt, liefert das Kupfer nur eine Stromausbeute von 56,3 %.

Das amalgamierte Drahtnetz verliert nach einiger Zeit stets seinen schönen Silberglanz. Er läßt sich aber sofort wieder hervorrufen, wenn man das Netz kurze Zeit, eventuell unter Erwärmen, in konzentrierte Salpetersäure taucht, die im Verhältnis 1 : 1 verdünnt ist.

Bevor ich an die eigentlichen Versuche heranging, stellte ich erst fest, wie sich die Brauchbarkeit meines Netzes zu der des von Prieß verwandten Quecksilbers verhält. Dazu befestigte ich das Netz an ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, das ungefähr denselben Durchmesser hatte, wie die Pukallzelle, leitete die Luft in einem kräftigen Strahl durch ein in eine Spitze ausgezogenes

Glasrohr unter das Netz und elektrolysierte. Dabei stellte sich heraus, daß das amalgamierte Kupferdrahtnetz an sich schon eine bessere Ausbeute ergab, als das von Prieß benutzte Quecksilber. Bei 0,165 Amp|qdm wurde für das amalgamierte Kupferdrahtnetz eine Stromausbeute von 9,65% gefunden, während Prieß ca 5% findet. Das kann an einer besseren Brauchbarkeit des Materials liegen. Es ist aber auch zu bedenken, daß ich mit einer Bleianode arbeite, während Prieß eine Platinanode benutzt. Da sich dabei ähnlich, wie es Coehn und Jahn [1]) bei der elektrolytischen Kohlendioxydreduktion fanden, Spuren von Platin lösen und wieder an der Kathode abscheiden können, ist es möglich, daß hierdurch gewissermaßen ein Ventil für den Wasserstoff geschaffen und die Ueberspannung stark herabgesetzt wird.

Versuche mit wechselnder Stromstärke.

Nunmehr ging ich zu den Versuchen mit der Pukallzelle über und variierte zunächst die Stromstärke. In je 100 ccm 1,10 n Schwefelsäure als Kathodenflüßigkeit wurde 10 Minuten lang mit verschiedener Stromstärke elektrolysiert und während der Zeit kräftig Luft durch die Zelle gepreßt. Das entstandene Wasserstoffsuperoxyd wurde mit 1|10 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Größe der Kathode beträgt 29,9 cm², die Resultate einer Versuchsreihe sind in Tabelle I verzeichnet.

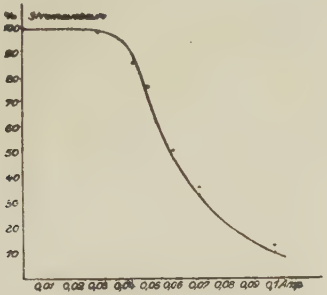
Wie man sieht, liegt die Grenze der quantitativen Stromausbeute bei 0,1 Amp|qdm, während sie bei den Versuchen von Prieß für Luft bei 0,008 bis 0,012 Amp|qdm und bei Traubes Versuchen bei 0,001 Amp|qdm lag.

Tabelle 1.

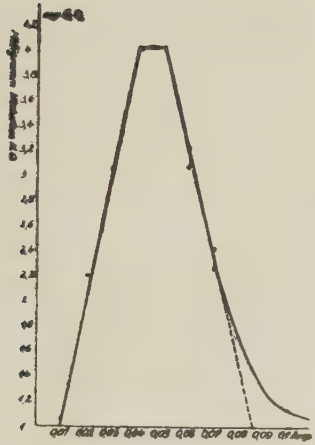
Amp	Amp/qdm	Stromausbeute	Milligramm H_2O_2
0,01	0,033	100%	1,063
0,02	0,067	100%	2,21
0,03	0,1	98,7%	3,06
0,03	0,1	98,7%	3,06
0,04	0,134	95,4%	4,36
0,04	0,134	95,4%	4,36
0,044	0,147	86,74%	4,36
0,047	0,157	82%	4,36
0,05	0,167	76,3%	4,36
0,06	0,201	50,89%	3,229
0,06	0,201	48,5%	3,067
0,07	0,234	36,5%	2,421
0,07	0,234	34,2%	2,26
0,1	0,334	13,7%	1,45
0,1	0,334	10,7%	1,13

1) Coehn und Jahn, Berichte Band 37 Seite 2836 (1904).

In Figur 2 ist die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromstärke aufgetragen. Die Kurve in Figur 3 zeigt dagegen die Abhängigkeit der Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes von der Stromstärke. Man sieht, daß die gewonnene



Figur 2



Figur 3

Menge Wasserstoffsuperoxyd zunächst mit der Stromstärke ansteigt, zwischen 0,04 und 0,05 Amp, d. i. zwischen 0,13 und 0,17 Amp|qdm, ein Maximum zeigt, um dann wieder zurückzugehen und bei sehr hohen Stromstärken dem Wert 0 zuzustreben. Das bedeutet, das die Sauerstoffkonzentration groß genug ist für die Stromstärken bis 0,13 Amp|qdm, sodaß in diesem Intervall der ganze gebildete Wasserstoff zur Reduktion des Sauerstoffs benutzt wird. Bei höheren Stromstärken wird aber mehr Wasserstoff entwickelt, als zur Reduktion des Sauerstoffs nötig ist, und dieser überschüssige Wasserstoff reduziert

nun das eben gebildete Wasserstoffsuperoxyd weiter zu Wasser. Daß die Kurve bei den höheren Stromstärken zuletzt von der geraden Linie abweicht, liegt an der guten Rührung durch die durch die Zelle gepreßte Luft. Die aus der Pukallzelle kommenden Gasbläschen reißen gerade gebildetes Wasserstoffsuperoxyd mit in die Flüssigkeit und entziehen es so der weiteren reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs.

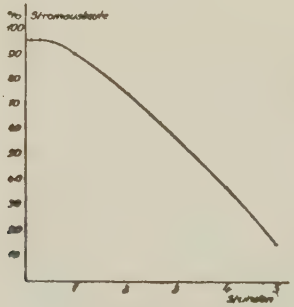
Dauerversuche.

Bei den nun folgenden Versuchen variierte ich die Dauer der Versuche, um zu sehen, wie sich die Ausbeute mit der Dauer der Elektrolyse ändert. Ich elektrolysierte mit 0.13 Amp|qdm, weil nach den vorhergehenden Versuchen bei dieser Stromdichte die Stromausbeute noch gut und die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch den Wasserstoff der Kathode noch nicht merklich ist. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 2 aufgetragen.

Tabelle 2

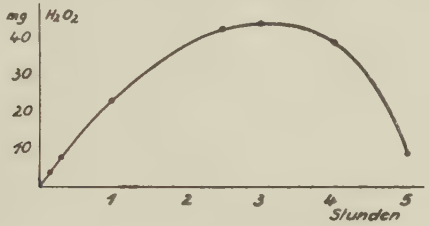
Zeit in Minuten	Stromausbeute	Milligramm H_2O_2
10	95,4%	4,04
20	95,4%	8,07
60	90,3%	22,9
150	66,2%	42
180	57,2%	43,6
240	38,3%	38,9
300	15,1%	19,2

In Figur 4 ist die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Zeit der Elektrolyse aufgetragen. Die Stromausbeute sinkt zuerst langsam, die Abnahme wird dann aber bald schneller, weil die Konzentration steigt und dadurch immer mehr Wasserstoffsuperoxyd gelegentlich an die Kathode gelangt und reduziert wird.



Figur 4

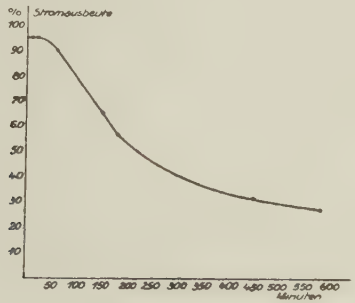
In Figur 5 ist die Abhängigkeit der Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes von der Zeitdauer der Elektrolyse graphisch dargestellt. Die Kurve hat bei einer Elektrolysendauer von drei Stunden ein Maximum, um dann wieder stark abzufallen. Das liegt daran, daß mit der Dauer der Elektrolyse immer mehr Sulfationen vom Kathoden- in den Anodenraum abwandern, sodaß die Kathodenlösung mit der Zeit an Sulfationen stark verarmt. Bei längerer Dauer der Elektrolyse werden die Sulfationen dann ganz aus der Kathodenlösung verschwinden und das



Figur 5

Wasserstoffsuperoxyd übernimmt dann als schwache Säure in steigendem Masse den Transport der Elektrizität und wandert in den Anodenraum, wo es anodisch zerstört wird.

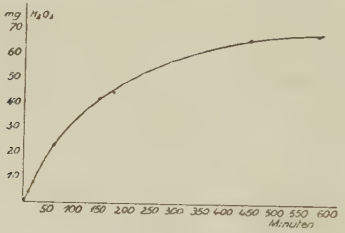
Um diesem Uebelstande abzuhelfen, gab ich alle drei Stunden zur Kathodenlösung 0,28 ccm konzentrierte Schwefelsäure. In Tabelle 3 sind die Resultate verzeichnet, Figur 6 zeigt die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Zeitdauer der Elektrolyse, in Figur 7 ist die Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd aufgetragen. Der Vergleich mit Figur 5 läßt erkennen, daß jetzt das Wiederabfallen der Kurve durch den Zusatz der Schwefelsäure vermieden worden ist.



Figur 6

Tabelle 3

Zeit in Minuten	Stromausbeute	Milligramm H_2O_2
10	95,4%	4,04
20	95,4%	8,07
60	90,3%	23
150	66,2%	42
180	57,3%	44
450	31,9%	66
585	27,8%	68



Figur 7

Versuche, das Wasserstoffsuperoxyd vor der Wiederzerstörung zu schützen.

Die Zerstörung des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes an der Kathode macht sich bei den Dauerversuchen mit der Zeit immer störender bemerkbar, indem die Stromausbeute immer geringer wird. Ich versuchte nun durch Zusatz von kolloiden Substanzen, der auch von Henkel und Komp. empfohlen wird, die kathodische Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydes zu verringern und dadurch die Ausbeute zu vergrößern. Ich versuchte dies durch Zusatz von löslicher Stärke zum Elektrolyten zu erreichen, es zeigte sich jedoch, daß die Stärke keinen Einfluß auf die Ausbeute hatte. Dann setzte ich der Schwefelsäure etwas reinste Gummi arabikum-Lösung zu. Zunächst trat eine nicht unerhebliche Verbesserung der Ausbeute ein die z. B. bei 0,134 Amp|qdm von ca 80% auf ca 95% erhöht wurde. Nach einiger Zeit jedoch sank die Ausbeute wieder und dann verstopfte sich die Zelle derartig, daß sie kaum noch Luft durchließ und eine sehr schlechte Ausbeute gab. Beim Versuch, die Zelle durch Trocknen wieder brauchbar zu machen, nahm sie eine grauschwarze Farbe an, die von der Verkohlung organischer Substanzen herrührt. Das kann nur das Gummi arabikum gewesen sein, das sich in den Poren der Zelle festgesetzt hatte. Die Gummiteilchen müssen also, da der Zusatz an Gummi arabikum zum Elektrolyten nur

sehr gering war, zur Kathode hingewandert sein, sich dort angereichert und in den Poren der Zelle abgesetzt haben.

Unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz wandern die Teilchen fast aller Kolloide zu den Elektroden, je nach ihrer Natur entweder zur Anode oder zur Kathode. Die kolloiden Teilchen des Gummi arabikums und der Stärke haben in ihren Lösungen negativen Ladungssinn, [1]) wandern also zur Anode. Oft ist aber der Zusatz von Elektrolyten, besonders von Wasserstoff- und Hydroxylionen bestimmend für den Wanderungssinn der Kolloidteilchen; so fand Hardy[2]), dass suspendiertes Eiweiß in reinem Wasser keine Ladung zeigte, Spuren von Alkalien aber eine Wanderung zur Anode, Spuren von Säuren jedoch eine Wanderung zur Kathode hervorriefen. Diese Hardysche Regel gilt aber nicht allgemein, denn man kennt auch Kolloide, die sowohl in schwach saurer, wie in schwach alkalischer Lösung ihren Ladungssinn beibehalten.

Durch diese Tatsachen läßt sich das verschiedene Verhalten der beiden von mir verwandten Kolloide erklären. Die Stärke behält ihren negativen Ladungssinn in der verdünten Schwefelsäure bei und wandert während der Elektrolyse zur Anode. Dadurch verarmt der Elektrolyt an der Kathode an Stärkelösung und die Stärke kann die erhoffte Schutzwirkung nicht ausüben, die ja vor allem direkt an der Elektrode erfolgen muß, um das frisch gebildete Wasserstoffsuperoxyd vor der weiteren Reduktion an der Kathode zu schützen.

Das Gummi arabikum hingegen ändert seinen negativen Ladungssinn in der Schwefelsäure in den entgegengesetzten um, reichert sich an der Kathode an und übt zunächst die erhoffte Schutzwirkung aus. Gleichzeitung aber dringt es in die Poren der Pukallzelle ein und verstopft sie mit der Zeit immer mehr, sodaß immer weniger Gas hindurchdringen kann. Dadurch kommt immer weniger Sauerstoff an die Kathode, gleichzeitig wird die Rührung immer schlechter und als Folge davon muß die Ausbeute sinken. Das zeigte ein Dauerversuch von zwei Stunden sehr deutlich, der anstatt der 73% Ausbeute, die bei den Versuchen mit 1/10 n Schwefelsäure erhalten wurden, nur 50,8% Ausbeute ergab. Gleichzeitig beobachtete ich, daß am Ende des Versuches kaum noch Luft durch die Zelle hindurchkam, während zu Anfang des Versuches von der Zelle das Gas reichlich hindurchgelassen wurde.

Von weiteren Versuchen, die Ausbeuté durch Zusatz kolloider Substanzen zu steigern, wurde Abstand genommen, denn je nach ihrem Ladungssinn in Schwefelsäure werden die Kolloidteilchen entweder zur Anode wandern und dadurch keine Schutzwirkung

1) R. Zsigmondy, Kolloidchemie III. Auflage Seite 58.
2) R. Zsigmondy, Kolloidchemie III. Auflage Seite 58.

ausüben können, oder sie werden zur Kathode wandern und dort wie das Gummi arabikum die Poren der Zelle verstopfen.

Nun versuchte ich durch Anwendung der hier benutzten Methode der Sauerstoffzuführung auf das Verfahren der Perboratfällung von Henkel und Comp. zu einer besseren Ausbeute zu kommen. Als Elektrolyt benutzte ich je 100 ccm der in der Patentschrift angegebenen Lösung, die 20 g Borax, 22 g Natriumsulfat und 4 g Natriumhydroxyd im Liter enthält. Als Elektrode diente wie bei allen Versuchen wieder ein amalgamiertes Kupferdrahtnetz. Um zu vergleichbaren Werten zu gelangen, wurde zunächst durch ein Gasrohr mit ausgezogener Spitze die Luft in einem kräftigen Strahl gegen das Drahtnetz geleitet und je 10 Minuten elektrolysiert. Die Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd wurde wieder durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt, nachdem die Lösung durch Schwefelsäure angesäuert war. Es zeigte sich, daß sich nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd gebildet hatten. Nun wurde bei derselben Stromdichte die Pukallzelle zur Anwendung gebracht, mit dem Erfolge, daß jetzt die Ausbeute 78% betrug, das ist dieselbe Ausbeute, die diese Zelle bei derselben Stromdichte in Schwefelsäure gibt. Die Zeit jeder Elektrolyse betrug wieder 10 Minuten.

Nun untersuchte ich, ob sich durch Anwendung dieses Elektrolyten bei den Dauerversuchen eine bessere Ausbeute erzielen läßt als bei Anwendung von Schwefelsäure, dadurch, daß das Wasserstoffsuperoxyd, an den Borax gebunden, als Perborat ausgefällt wird und so der Zerstörung an der Elektrode entgeht. Es zeigte sich, daß schon nach 30 Minuten die Ausbeute stärker herabgegangen war, als man nach den Versuchen mit Schwefelsäure vermuten mußte, denn anstatt der mindestens zu erwartenden Ausbeute von 70% betrug sie nur 60%. Bei dem Versuche, die Elektrolyse drei Stunden gehen zu lassen, verstopfte sich die Zelle. Sie ließ sich weder durch Auskochen und darauf folgendes gründliches Trocknen bei 120° im Trockenschrank, noch dadurch, daß viel Wasser hindurchgesaugt wurde, wieder brauchbrauch machen. Eine zweite Zelle wurde durch Boraxlösung auch recht schnell verdorben: Bei dem Versuch, durch höheren Druck den Luftdurchgang zu erzwingen, platzte die Zelle. Die an der Kathode sich bildende Lauge wird also in die Poren der Zelle eindringen und die keramische Masse angreifen, wodurch dann die Poren allmählich verstopft werden.

Versuche mit wechselnder Kathodengrösse.

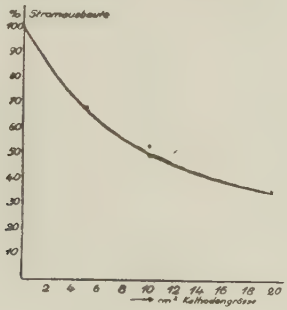
Da das gebildete Wasserstoffsuperoxyd zum Teil wieder an der Kathode zerstört wird, wenn es gelegentlich wieder an die Elektrode gelangt, so muß man diese Zerstörung verringern können, wenn man das Volumen der Kathodenflüssigkeit vergrößert, denn

dann wird die Wahrſcheinlichkeit geringer, daß die ſchon in der Löſung befindlichen Moleküle des Waſſerſtoffſuperoxydes wieder auf die Kathode auftreffen und dort reduziert werden. Dadurch muß alſo die Stromausbeute ſteigen. Dasſelbe muß man erreichen können, wenn man gleichzeitig die Kathodengröße und die Stromſtärke verkleinert, ſodaß die Stromdichte dieſelbe bleibt. Ein Verſuch ergab das geforderte Reſultat. Die Dauer der Elektrolyſen betrug je 10 Minuten, der Elektrolyt war wieder 1/10 n Schwefelſäure, je 100 ccm. Die Stromdichte beträgt bei allen Verſuchen 0,202 Amp./qdm.

Tabelle 4.

Kathodengröße	Ampere	Stromausbeute
19,8 cm^2	0,04	36,25%
19,8 cm^2	0,04	36,25%
9,9 cm^2	0,02	49,6%
9,9 cm^2	0,02	53,4%
4,95 cm^2	0,01	68,7%
4,95 cm^2	0,01	68,7%
2,48 cm^2	0,005	76,3%
2,48 cm^2	0,005	91,6%

In Figur 8 ſind die Reſultate der Tabelle 4 graphiſch aufgetragen, die Stromausbeute in Abhängigkeit von der Kathodengröße. Wie man ſieht, iſt die Stromausbeute umſo größer, je kleiner bei gleicher Stromdichte die Elektrode iſt. Natürlich wird



Figur 8

aber auch die abſolute Menge an entſtandenem Waſſerſtoffſuperoxyd gleichzeitig kleiner.

Versuche bei wechselndem Ueberdruck.

Der Ueberdruck, mit dem die Luft durch die Poren der Pukallzelle gepreßt wird, muß auch mitbeſtimmend ſein für die Ausbeute an Waſſerſtoffſuperoxyd, denn durch größeren Druck wird die Menge Luft größer, die in derſelben Zeit hindurchgedrückt wird. Dadurch kommt einmal mehr Sauerſtoff an die Kathode und kann dort reduziert werden und außerdem iſt die Rührung größer, wodurch das gebildete Waſſerſtoffſuperoxyd ſchnell von der Elektrode weggeriſſen wird, bevor es weiter zu Waſſer reduziert werden kann.

Zur Prüfung dieſer Abhängigkeit wurde ein Druckmeſſer an die Apparatur geſchaltet und bei verſchiedenen Drucken elektrolyſiert. Das Manometer beſtand aus einem einſeitig zugeſchmolzenen U-förmig gebogenen Glasrohr, das zum Teil mit Queckſilber gefüllt wurde. Die Volumänderung des Gasraums über dem Queckſilber wurde zur Meſſung des Druckes benutzt, indem angenommen wurde, daß die eingeſchloſſene Luft ſich wie ein ideales Gas verhält. Berechnet wurde der Druck einfach nach der Formel $p\text{-}v = p_1\text{-}v_1$ und eine Atmosphäre für den Luftdruck abgezogen. Die Kompreſſion erreichte höchſtens 1/4 des urſprünglichen Volumens des Gasraums. Die Größe der Kathode betrug 19.8 cm^2 eines amalgamierten Kupferdrahtnetzes, jede Elektrolyſe dauerte 10 Minuten bei 0,202 Amp/qdm, als Elektrolyt wurde wieder 1/10 n Schwefelſäure benutzt. Die Reſultate ſind in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5.

Ueberdruck in Atm.	Stromausbeute
1,14	12,1 %
1,14	12,1 %
1,57	36,25 %
1,57	36,25 %
2,13	64,9 %
2,15	64,9 %

Es zeigt ſich, daß die Stromausbeute mit dem Druck ſtark anſteigt, wie die graphiſche Darſtellung der Werte in Figur 9 zeigt.

Figur 9.

Versuche mit anderem Zellenmaterial.

Um nun doch einen Einblick darin zu bekommen, wie sich die Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd bei Anwendung der Boraxlösung mit steigender Stromstärke gestaltet, wurde eine Zelle aus der Pukallmasse P 26a der staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin benutzt. Diese Zelle hat größere Poren, als die vorher benutzten, es ist also zu erwarten, daß sie sich nicht so schnell verstopft, wie die andern. Es wurde zunächst in 1/10 n Schwefelsäure und dann in der Boraxlösung unter Variierung der Stromdichte elektrolysiert. Die Elektrolysendauer betrug wieder je 10 Minuten, das gebildete Wasserstoffsuperoxyd wurde mit 1/10 n Kaliumpermanganat titriert. Die Boraxlösung wurde dazu natürlich vorher angesäuert; die Kathode bestand wieder aus einem amalgamierten Kupferdrahtnetz von 29.9 cm^2. Die Resultate sind für Schwefelsäure in Tabelle 6, für die Boraxlösung in Tabelle 7 und in den Kurven der Figuren 10 und 11 verzeichnet.

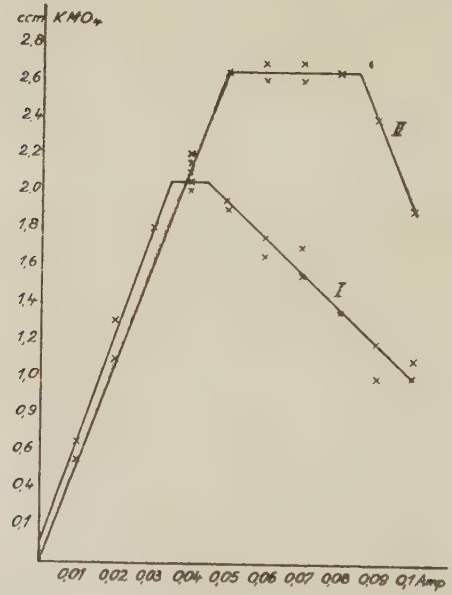
Tabelle 6.
Elektrolysen in Schwefelsäure.

Amp.	ccm verbrauchtes $KMnO_4$	Stromausbeute
0.01	0,65	99,2%
0,02	1,3	99,3%
0,03	1,8	91,6%
0,04	2,0	76,3%
0,04	2,05	78,2%
0,05	1,95	59,5%
0.05	1,90	58 %
0,06	1.65	42 %
0.06	1,75	44,5%
0,07	1.7	37.1%
0,07	1,55	33,8%
0,08	1,35	26'1%
0,09	1,0	17 %
0,09	1,2	20,4%
0.1	1,1	16,8%
0,1	1,0	15,2%

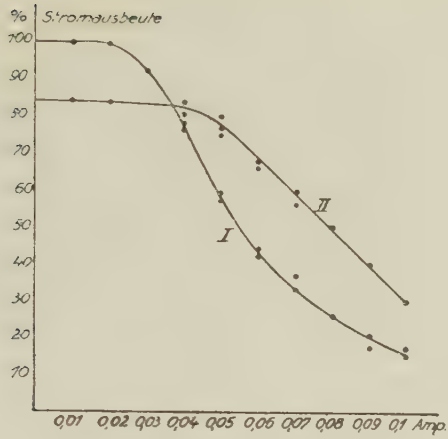
Tabelle 7.

Elektrolyſen in Boraxlöſung.

Amp.	ccm verbrauchtes $KMnO_4$	Stromausbeute
0,01	0,55	84 %
0,02	1,1	84 %
0,04	2,2	83,9 %
0,04	2,1	80,1 %
0,04	2,15	82,1 %
0,05	2,5	76,3 %
0,05	2,45	74,8 %
0,05	2,65	80,9 %
0,06	2,6	66,2 %
0,06	2,7	68,1 %
0,07	2,6	56,5 %
0,07	2,7	59,5 %
0,08	2,65	50,6 %
0,09	2,4	40,7 %
0,1	1,9	29 %



Figur 10.



Figur 11.

In den Figuren 10 und 11 gilt die Kurve I jedes Mal für die Elektrolyſen in Schwefelſäure, während in den Kurven II die Werte für die Elektrolyſen in der Boraxlöſung aufgetragen ſind.

In Figur 10, die die am Ende der Elektrolyſen vorhandene Menge Waſſerſtoffſuperoxyd in Abhängigkeit von der Stromſtärke anzeigt, erkennt man deutlich den ſchützenden Einfluß der Boraxlöſung, der durch die Perboratbildung bewirkt wird. Hiernach liegt die maximal in 10 Minuten Elektrolyſe erreichbare Menge Waſſerſtoffſuperoxyd zwiſchen 0,05 und 0,08 Amp., d. h. zwiſchen 0,167 und 0,267 Amp/qdm.

Figur 11 zeigt die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromſtärke für beide Verſuchsreihen. Auch hier erkennt man den die Ausbeute verbeſſernden Einfluß des Boraxzuſatzes. Bei dem oben angegebenen Maximum der Waſſerſtoffſuperoxydgewinnung beträgt die Stromausbeute in der Boraxlöſung 80 – 50% je nach der Stromſtärke, während ſie in der Schwefelſäure in demſelben Intervall (0,05—0.08 Amp) nur 60—26% beträgt. Außerdem zeigen die Verſuche, daß die Stromausbeute in der Boraxlöſung 100% nicht erreicht. Das iſt leicht zu erklären, wenn man bedenkt, daß das Waſſerſtoffſuperoxyd ſich in alkaliſcher Löſung leicht zerſetzt. Nun iſt die Löſung an ſich ſchon durch die zugeſetzte Natronlauge alkaliſch und außerdem bildet ſich an der Kathode dauernd noch Natronlauge dazu. So iſt es erklärlich, daß das Waſſerſtoffſuperoxyd teilweiſe ſchon eher zerſtört wird, als es Gelegenheit gefunden hat, mit dem Borax zu reagieren.

Die Verſuchsreihe mit Schwefelſäure zeigt außerdem, daß dieſe Zelle ſchlechter arbeitet, als die zuerſt benutzte. Denn während letztere z. B. bei 0,134 Amp/qdm noch 95,4% Strom-

ausbeute gibt, bekommt man bei der vorliegenden Zelle mit derſelben Stromdichte nur 80%. Das wird daran liegen, daß die Verteilung der Luft bei der erſten Zelle durch die engeren Poren feiner iſt, als bei der jetzt benutzten Zelle. Auch dieſe Zelle wird durch die Lauge angegriffen.

Die Ausbeute würde ſich durch Arbeiten bei tieferer Temperatur, z. B. beim Eispunkt, noch erhöhen laſſen, wie ſchon Prieß für die Elektrolyſe von Schwefelſäure gezeigt hat. Bei der Boraxlöſung wird die Temperaturerniedrigung nicht nur vorteilhaft wirken, weil dadurch der Zerfall des Waſſerſtoffſuperoxydes verringert wird, ſondern auch, weil die Temperaturerniedrigung auch fördernd auf die Bildung und Ausfällung des gebildeten Perborates einwirkt.

Um ein Verſtopfen der Poren der Zellen zu vermeiden, wurde nun nach einem Material gesucht, das von Natronlauge nicht angegriffen wird. Dafür geeignet erſchien die Kohle, die auch von Knobel[1]) und Schmidt[2]) als gut poröſes Material für Gaselektroden benutzt worden iſt. Die beiden Autoren verwandten zu ihren Verſuchen Lampenkohle, die ſie auf der Drehbank ausbohrten. Ich benutzte fertige Kohlenzellen, die von der Firma Leſſing, Nürnberg, freundlichſt zur Verfügung geſtellt wurden. Als Stromzuleitung diente eine Spirale im Innern der Kohle; der Draht wurde durch den einen Schenkel des mit einem Gummiſtopfen aufgesetzten T-Stückes geführt und das Rohr dann durch etwas Pizein oder Asphalt gasdicht verſchloſſen. Durch das

Figur 12.

dritte Rohr des T-Stückes wurde die Luft in die Zelle gedrückt (Figur 12).

1) Knobel, die Gaselektrode Journal of the American Chemical Society 1923 Seite 1723.
2) A. Schmidt, Die Gaselektrode. Monographie Basel 1923.

Die Ausbeute an Waſſerſtoffſuperoxyd fiel ſehr ſchlecht aus. Außerdem war ſie recht unregelmäßig und zwar war ſie bei den erſten Verſuchen immer höher als bei den ſpäteren. Das wird daran liegen, daß die Kohle beim Liegen an der Luft Sauerſtoff an der Oberfläche verdichtet, wodurch er zu Anfang in größerer Konzentration vorhanden iſt und ſo eine größere Ausbeute gibt.

Die Konzentration an Sauerſtoff in der direkten Nähe der Kathode hat überhaupt einen großen Einfluß auf die Ausbeute. Das zeigt ſich ſchon bei den Verſuchen, die Prieß mit reinem Sauerſtoff macht und außerdem bei meinen Verſuchen mit verſchiedenem Ueberdruck der Luft (Figur 9). Ein großer Teil der Verbeſſerung der Ausbeute bei dieſen Verſuchen iſt jedoch der beſſeren Rührung bei Druckerhöhung zuzuſchreiben. Denn bei Verſuchen mit einer Pukallzelle, bei denen bei gleichem Ueberdruck einmal Luft und einmal Sauerſtoff durch die Zelle gepreßt

Tabelle 8.

Amp.	Stromausbeute bei Luft	Sauerſtoff
0,01	100%	100%
0,02	91,6%	100%
0,03	84%	96,7%
0,04	78,2%	91,6%

wurde, ſtellte ſich heraus, daß die Grenzſtromdichte (d. h. die höchſte Stromdichte, bei der die Stromausbeute noch 100% beträgt) bei Anwendung des reinen Sauerſtoffs nicht ſehr ſtark verſchoben wird. (Tabelle 8.)

Auch die Größe der Gasblaſen hat einen Einfluß auf die Stromausbeute, denn je kleiner die Gasblaſen ſind, um ſo ſchneller kann ſich der Elektrolyt an Sauerſtoff ſättigen. Allerdings ist hierbei eine Grenze gegeben, denn die Poren und dadurch die Gasblaſen dürfen nicht ſo klein werden, daß bei den benutzten Ueberdrucken in der Zeiteinheit nur wenig Gas durch die Poren austritt, und dadurch einmal zu wenig Sauerſtoff vorhanden iſt und außerdem die Rührung zu ſchlecht wird, die ja auch einen Einfluß auf die Stromausbeute hat.

Bei den Kohlezellen, die übrigens ſehr feinporig ſind, iſt die Stromausbeute ſehr verſchieden, je nachdem ob man in ſaurer oder alkaliſcher Löſung arbeitet. Während die Stromausbeute z. B. bei 0,04 Amp (0,067 Amp/qdm) in 1 10 n Schwefelſäure 23% betrug, beträgt ſie in der Boraxlöſung bei derſelben Stromſtärke nur 10%. Außerdem konnte ich beobachten daß die Gasblaſen in der Schwefelſäure gern an der Kohle haften bleiben,

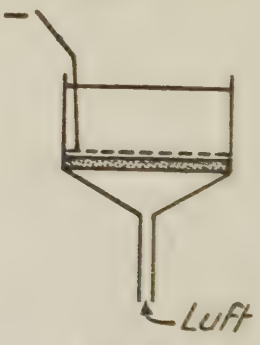
während in der Boraxlösung eine starke Schaumbildung eintritt. Nun haben Coehn und Neumann[1]) gezeigt, daß Gasblasen in saurer Lösung viel stärker positiv geladen sind als in alkalischer Lösung. Also werden sie in Schwefelsäure an der Kathode viel stärker festgehalten als in der alkalischen Boraxlösung und können daher in saurer Lösung den Elektrolyten viel besser mit Sauerstoff gesättigt erhalten als in alkalischer Lösung.

Nun wurde versucht, die Wirkung der Kohlezelle durch Amalgam- und Metallüberzüge zu verbessern. Dazu wurde sie mit Kupfer oder Silber galvanisch überzogen, während die Zelle unter Druck stand, um ein Verschließen der Poren zu verhüten. Es zeigte sich, daß weder die Metallüberzüge, noch die Amalgamierung des Kupferüberzuges durch Eintauchen in eine Quecksilbersalzlösung eine merkliche Besserung brachte.

Die Schwierigkeit, für die Zellen ein passendes Material zu finden, ist also recht groß. Denn wenn man die zweifellos vorhandene Möglichkeit, nach dieser neuen einfachen Methode mit höherer Stromstärke zu arbeiten, ausnutzen will, muß man dafür sorgen, daß das Wasserstoffsuperoxyd durch eine Ausfällung als schwerlösliches Salz der zerstörenden Wirkung der Kathode entzogen wird. Diese Ausfällung erfordert aber eine alkalische oder doch wenigstens neutrale Lösung, die durch die an der Elektrode sich bildende Base mit der Zeit doch alkalisch wird. Daraus entsteht die Forderung nach der Alkalifestigkeit der Zelle.

Bei der Suche nach solchem Material traf ich auf die von Schott und Gen.[2]) neuerdings hergestellten Glasfilter, die aus mehr oder weniger fein gepulvertem Glas durch zusammensintern hergestellt werden. Ein Versuch mit diesem Material zeigte, daß die Stromausbeute in Schwefelsäure als Elektrolyten ebenso gut ist wie bei den Pukallzellen. Ich benutzte eine Nutsche, in die

Figur 13.



1) Coehn und Neumann, Zeitschrift für Physik Band 20 Seite 54, 1923.
2) Zeitschrift für angewandte Chemie 1924 Seite 48.

das Gas von unten hereingedrückt wird, während die verdünnte Schwefelsäure darüberſteht. Das amalgamierte Kupferdrahtnetz lag als Kathode möglichſt dicht auf der Filterplatte, die Anode ſteckte mit etwas verdünnter Schwefelſäure in einer kleinen, gewöhnlichen Tonzelle, die oben in die Kathodenflüſſigkeit getaucht wurde. Dies Glasmaterial hat den Vorteil, daß es leicht gereinigt werden kann.

Leider laſſen ſich aber aus dieſem Material bis jetzt noch keine Röhren herſtellen und deswegen mußte ich dieſe Verſuche wieder aufgeben. Denn wenn die Perſalze ausfallen, ſetzen ſie ſich bei obiger Anordnung auf der Filterplatte und der Elektrode ab und ſtören ſo die Elektrolyſe. Die Nutſche nach Abſprengung des oberen Glasteiles als Filterplatte von oben in den Elektrolyten zu tauchen, geht auch nicht, denn abgeſehen davon, daß die Elektrode dann nur ſehr ſchlecht anzubringen wäre, werden dann auch die Gasblaſen zu groß, bevor ſie ſich von der Filterplatte entfernen, und außerdem wird die Rührung zu ſchlecht.

Ueber die Herſtellung von Silberſolen von beliebiger Teilchengröße.

Die reduzierende Wirkung des Waſſerſtoffſuperoxydes kann nach Dörinkel[1]) zur Darſtellung von Goldhydroſolen benutzt werden. Beim Nachweis des Goldes durch Waſſerſtoffſuperoyxd entſteht in alkaliſcher Löſung vorübergehend eine kolloidale Goldlöſung, die aber nicht haltbar iſt. Dagegen läßt ſich ein haltbares Sol herſtellen, wenn man die ſchwach ſaure Löſung der Goldchlorwaſſerſtoffſäure benutzt; das Sol iſt jedoch meiſtens etwas getrübt. Will man ein ganz klares Sol erhalten, ſo muß man einige ccm Goldkeimlöſung[2]) zuſetzen, wobei man das Waſſerſtoffſuperoxyd am Schluß zugibt. Wie Dörinkel findet, kann man auch in alkaliſcher Löſung arbeiten, wenn man die Keimlöſung dabei benutzt. Die Goldchloridlöſung wird durch Zugabe von etwas Kaliumkarbonatlöſung alkaliſch gemacht, mehrere ccm Keimlöſung hinzugegeben und dann mit Waſſerſtoffſuperoxyd reduziert. So erhält man ſchöne, rote, klare Sole. Wenn man nur ſehr wenig Keimlöſung zuſetzt, ſo erhält man ein klares, dunkelblaues Sol, das ebenfalls haltbar iſt. Man hat es alſo durch die Menge der zugeſetzten Keimlöſung in der Hand, die Teilchengröße des Goldſols zu variieren.

Lüppo-Kramer[3]) benutzte zur Herſtellung ſeiner bekannten Silberfarben auch ein Keimſol und reduzierte Silbernitrat, das in einer Gelatinelöſung gelöſt war, durch alkoholiſche Hydrochinon-

1) Dörinkel, Zeitschr. für anorganische Chemie Band 63 S 344. (1903).
2) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide Seite 97.
3) Lüppo-Cramer, Zeitschrift für Kolloidchemie Band 7 Seite 99. (1910). Band 14 Seite 190. (1914).

löſung. Er arbeitete dabei im Dunkeln, da die ſilbernitrathaltige Gelatine lichtempfindlich iſt und bei Belichtung ſchon von ſich aus Silberkeime bildet. Als Keimſol benutzt er eine Keimlöſung, die von Carey Lea zuerſt angegeben wurde. Sie wird folgendermaßen hergeſtellt: 2 gr gelbes Dextrin werden in 20 ccm Waſſer gelöſt, 20 ccm 10%ige Natronlauge und 45 ccm Waſſer hinzugegeben, und dann wird die Miſchung mit 15 ccm 10%iger Silbernitratlöſung verſetzt. Nach einer halben Stunde verdünnt man auf das Dreißigfache. Das Sol läßt ſich noch weiter reinigen, indem man es wiederholt mit Alkohol ausfällt.

Um nicht im Dunkeln arbeiten zu müſſen, ſuchte ich ohne Gelatine auszukommen und wandte gleichzeitig analog den Verſuchen von Dörinkel zur Reduktion Waſſerſtoffſuperoxyd an, das ja keine Rückſtände in der Löſung hinterläßt wie das Hydrochinon. Dann würde ein verhältnismäßig reines Sol entſtehen.

Ein Sol entſteht jedoch erſt, wenn man die Silberſalzlöſung vor der Reduktion mit Waſſerſtoffſuperoxyd durch etwas Kaliumkarbonatlöſung ſchwach alkaliſch macht. Es bildet ſich dann ein blaues Silberſol. Bei ſteigendem Zuſatz von dem oben beſchriebenen Silberkeimſol ändert ſich die Farbe von blau über violett, rot, braun nach gelbbraun. In derſelben Reihenfolge wird auch die Teilchengröße immer kleiner. Feine Silberchloridſuſpenſionen laſſen ſich auf dieſe Weiſe auch reduzieren, bei Silberbromid gelingt es jedoch nicht mehr.

Zur Ausführung der Verſuche wurden 100 ccm doppelt deſtilliertes Waſſer mit 1 ccm Silbernitratlöſung, die 3 gr Silbernitrat im Liter enthält, und mit 3 ccm Kaliumkarbonatlöſung, die 25 gr Kaliumkarbonat (reinſtes von de Haen) im Liter enthält, verſetzt. Nach Zuſatz von 0; 0,5; 2; 5; 10 ccm Keimlöſung zu je 100 ccm Löſung wurden jeder Portion 3—4 Tropfen Merkſches Perhydrol hinzugegeben. Faſt ſofort trat die Reduktion ein und die Löſungen nahmen die Farben blau, violett, rot, braun, gelbbraun an.

Zu den Verſuchen mit Silberchlorid wurde 1 ccm der Silbernitratlöſung mit 50 ccm Leitfähigkeitswaſſer und weitere 50 ccm Waſſer mit 1 ccm einer Kaliumchloridlöſung, die 1,26 gr Kaliumchlorid im Liter enthält, verſetzt, die beiden Löſungen zuſammengegoſſen und 3 ccm Kaliumkarbonatlöſung hinzugefügt. So wurden 6 Portionen hergeſtellt, 0; 0,5; 1; 2; 5; 10 ccm Keimlöſung hinzugegeben und mit je 3—4 Tropfen Perhydrol reduziert. Dabei bekam ich die Farben blau, violett, rot, braun, gelbbraun, gelb. Die Reduktion geht viel langſamer vor ſich als bei den Verſuchen mit der Silbernitratlöſung, nach einigen Minuten iſt ſie jedoch beendet.

Eine Silberbromidſuſpenſion, die auf ähnliche Weiſe hergeſtellt wurde, ließ ſich, wie ſchon erwähnt, ſo nicht mehr reduzieren.

Sie verändert ſich auch nach längerem Stehen nur geringfügig, wahrſcheinlich infolge eines Einfluſſes des Lichts.

Zuſammenfaſſung.

Die kathodiſche Reduktion des Sauerſtoffs zu Waſſerſtoffſuperoxyd iſt mit quantitativer Stromausbeute unter gewöhnlichen Verſuchsbedingungen nur bei ſehr geringer Stromdichte durchführbar. Wird aber die Elektrolyſe in einer Druckbombe bei etwa 100 Atm. ausgeführt, ſo läßt ſich auch bei ſehr viel höherer Stromdichte noch quantitative Ausbeute erzielen. Es wurde nun vermutet und als zutreffend erwieſen, daß ſich eine Steigerung der Ausbeute auch in ſehr vereinfachter Anordnung durch feines Zerſtäuben des Sauerſtoffs in unmittelbarer Nähe der Kathode erreichen läßt. Während als Grenze für quantitative Ausbeute von Traube 0,001 Amp/qdm angegeben wird und von Fiſcher und Prieß 0,008—0,012 Amp/qdm, wurde in der hier beſchriebenen Anordnung noch bei 0,1 Amq/qdm quantitative Ausbeute erzielt.

Es wurde die Abhängigkeit der Ausbeute unterſucht von

1) der Stromdichte
2) der Verſuchsdauer
3) dem Druck, unter dem der Sauerſtoff zerſtäubt wurde
4) der Stromkonzentration, d. i. das Verhältnis des Volumens des Elektrolyten zu der Elektrodengröße bei gleichbleibender Stromdichte.
5) der zerſtörenden Wirkung an der Elektrode
6) dem Material des Zerſtäubungsapparates
   a) Pukallmaſſe, b) Kohlerohr, c) poröſe Glasfilter.

Das geeignetſte Material für die techniſche Durchführung dürfte das poröſe Glas von Schott ſein, wenn es gelingt, es in die Form zu bringen, in der die Pukallmaſſe zur Verfügung ſtand.

Im Anſchluß an dieſe Verſuche wurde eine Methode beſchrieben, ein Silberſol beliebiger Teilchengröße mit Hilfe von Waſſerſtoffſuperoxyd herzuſtellen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Coehn in der photochemiſchen Abteilung des phyſikaliſch-chemiſchen Inſtituts zu Göttingen ausgeführt.

Es ſei mir geſtattet, auch an dieſer Stelle die angenehme Pflicht zu erfüllen, meinem hochverehrten Lehrer meinen aufrichtigen Dank abzuſtatten für die wertvollen Ratſchläge, durch die er mich unterſtützt, und das rege Intereſſe, das er ſtets meinen Unterſuchungen entgegengebracht hat.

Lebenslauf.

Ich, Johannes, Paul, Wilhelm, Ferdinand Bünger, preußiſcher Staatsangehöriger, wurde geboren am 12. September 1897 in New-Bedford, Maſſachuſetts, U. S. A., als Sohn des evangeliſch-lutheriſchen Paſtors Heinrich Bünger und Frau Emely, geb. Bode. Vom ſechſten Lebensjahr ab beſuchte ich die Deutſche Schule in Callao in Peru, wohin meine Eltern inzwiſchen verzogen waren. Im Jahre 1907 kam ich zu meinem Großvater Ferdinand Bünger nach Aurich in Oſtfriesland, wo ich von Oſtern 1908 ab das Gymnaſium beſuchte. Im Dezember 1914 verließ ich die Oberſekunda mit dem Zeugnis der Reife für Prima, um als Kriegsfreiwilliger ins Heer einzutreten. Ich wurde im September 1916 zum Leutnant befördert und am 23. März 1918 bei Peronne ſchwer verwundet. Während meines Aufenthalts im Lazarett Göttingen beſuchte ich den Kriegsteilnehmerkurſus des Gymnaſiums zu Göttingen und beſtand dort Oſtern 1919 das Abiturium. Ich wandte mich nun an der Göttinger Univerſität dem Studium der Chemie zu, das mehrere Male durch die Folgen meiner Kriegsbeſchädigung unterbrochen bezw. behindert wurde. Um Oſtern 1922 und 1923 beſtand ich die beiden Verbandsexamia und war dann die letzten Semeſter mit der vorliegenden Arbeit beſchäftigt, die im Oktober 1924 zu Ende geführt wurde. Ich beſuchte die Vorleſungen der Herren Prof. Borſche, Coehn, Hilbert, Hoffmann, Kötz, Mügge, Peter, Pohl, Reich, Stille, Tammann, Wichert, Windaus, Wintgen, Zsigmondy.